法ならびに得られる炭化物の特徴は次のように要約される。(1)手軽に炭化物がつくれる。(2)炭化物の性状や炭化収率は火薬類、樹脂および硬化剤の混合比によって変えられ、とくに硬化剤の種類によって大きく左右される。(3)得られた炭化物はX線的に無定形であり、水素、窒素、酸素の残存量が比較的多い。

この炭化法で得られた(Ia)-sの炭化物は弾性のある

炭素材料になり得るかもしれない。

文 献

- 1) 水島容次郎, 工業火薬協会誌, **20**, 265 (1959)
- 2) Lee and Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill Book Company (1967) p 4-66
- 3) 野村羊観, 川村和郎, 工業火薬協会誌, **28**, 374 (1967)

炭素-ガラス複合材料の面発熱体としての試験成績

堀江典郎*・大内公耳**

(昭和50年10月18日受理)

Test-results on Utilization of Carbon-glass Fiber Composite as a Surface Heater

Michio HORIE*, Koji OUCHI**

* National Research Institute for Pollution and Resources
3-1-1, Kawaguchi, Kawaguchi-shi, Saitama-ken

** Faculty of Technology, Hokkaido University
8-chome, Kita 13-jo-nishi, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido

1. 緒 言

ガラス繊維製品を強化材とし、炭化収率の高い樹脂をマトリックスとして通常の強化プラスチックの製法に準じて成型・硬化したものを空気を絶って焼成・炭化して得られる炭素-ガラス繊維複合材料については先に報告した^{1)~4)}。本材料の特性としては電氣的に導体と絶縁体の中間の性質を有すること、ならびに強度の高いことが挙げられ、本研究はこの性質を利用して面状発熱体としての利用の可能性を検討したものである。

現在発熱体として一般に用いられているのは白金、ニクロム等の線状のもので、広い面積を加温するには必ずしも適当でなく、面状発熱体を使用するのが適当であろう。

ところで現在面状発熱体として開発の進んでいるものには、ガラス布に樹脂とカーボンフラック等を塗布させるもの等もあり、積雪地の道路の屋根等の結氷防止、融

雪、屋内床暖房等中使用され始めている。しかしこの面状発熱体は使用する樹脂の熱分解、熱劣化、酸化等が激しいので表面温度があまり高い用途には使用できず、最高使用温度は100℃にも達しない。

これに対して、本材料は以前に報告したように、空気中にて、比較的高温に保持した場合の酸化消耗が少ないので、以上のものに較べてより高温まで使用可能な発熱体としての可能性がある。

本小文は表面温度を200℃および250℃に保持させて行った通電試験の結果について報告する。

2. 試料および実験法

試料, 実験条件および実験結果を一括して表1に示す。

試料I~IVは平織りガラスクロス-フェノール樹脂積層板の1000℃焼成分(ガラス含有率57.6wt%)をそのまま用い、試料VおよびVIはこの焼成分にフェノール樹脂を表面コーティングし、300℃迄加熱したものを試料とした。試料VIIおよびVIIIは1000℃焼成物に SiCl_4 のメタノール溶液を含浸させ、乾燥後1000℃まで再焼成したも

* 工業技術院公害資源研究所, 川口市川口3-1-1

** 北海道大学工学部, 札幌市北区北13条西8丁目

Table 1 Results of Test

試料番号	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
製 造 法	1000℃焼成				1000℃焼成品にフェノール樹脂表面塗布後、300℃まで加熱		1000℃焼成品にSiCl ₄ 塗布後、1000℃まで焼成	
長さ(mm)	96 30	102 46	96 20	102 51	96 25	106 00	90 00	91 62
幅 (mm)	48 75	50 00	48 50	50 06	48 65	48 05	44 95	44 65
厚さ(mm)	4 14	4 17	4 14	4 17	4 14	4 14	4 14	4 14
重量 (g)	50 0859	50 6182	49 4982	50 8933	44 8538	50 2651	38 7205	37 1631
表 面 温 度 (℃)	200			250				
通 電 日 数 (日)	90	70	259	46	50	50	69	70
重 量 減 少 (mg/日)	15~20	15~20	20	35~40	20	20	20	20
備 考	トランス不調で電圧制御不能			中央部が過熱され、中央部で電流切断

Fig 1 Apparatus for test

のを試料とした。

上記の各試料板を長さ約 130mm, 幅約 50mm に切り, 接触を改善するために両端の約 10mm を銅メッキし, ここに穴を開け, 端子をつけ電極とした。表面温度は発熱部中央に内径約 2mm, 深さ約 1mm の穴を掘り, 熱電対を差し込み測定した。また別に赤外線表面温度計を用いて測温し, この両者の温度指示のずれを求めておき, 通常は熱電対を用いてその読みを補正して表面温度を求める方法をとった。

使用した装置の略図を Fig 1 に示した。なお発熱部は風の影響をさけるために空気恒温槽の中に入れて測定を行なった。

3 通電試験結果

試料 I ~ III は 200℃ の結果であるが, 何れもトランス不調のため電圧制御不能になり, 実験中温度が上がりすぎて中央部の炭素が消耗し, カラス質が露出*** したため, 電流切断で中止の止むなきに至ったが, 最長 259 日継続し, なお継続する可能性があった。この場合試料 III の表面温度 200℃ を維持するための電流・電圧の変化及び重量変化は, それぞれ Fig 2, Fig 3 の如く, 当初電流の降下か大きいとその後はやや一定になり, この間電圧を少しずつ上げなければならなくなる。しかしこの傾向は各試料により一定しておらずまちまちであり, 測定

*** 以下白化という。

Fig 2 Relation between the variation of Voltage or electric current and the periods of turning on an electricity (Sample III, at 200°C)

Fig 3 Relation between the change of the weight and the periods of turning on an electricity (Sample III, at 200°C)

試料のサイズが小さいため試料のハラノキが大きく影響してきたものでないかと考える。

酸化による試料重量の減少はⅠ～Ⅲでは15～20 mg/日であるが、250°CのⅣでは約2倍の消耗率がある。しかし試料の表面温度分布は中央部より約3 cm程度はほぼ一定であるか、それより端では温度低下の傾向があり、温度勾配は大体10°C/cm程度であった。したがって消耗も中央部で最も大きいはずであり上記の数字はあくまで平均値に過ぎない。

フェノール樹脂をコーティングすると酸化消耗率は2 mg/日に下がるが、切断までの日数は無処理のⅣと殆んど同じである。

一方SiCl₄処理をすると消耗率は20 mg/日でフェノール樹脂コーティングの場合と同じであるか、通電可能日数は約70日と伸びるので、はなはた有効な処理と言えるか、なお商用に供するには不満足と言える。

4. 考 察

以上述べてきたように通電試験は表面温度200°C程度ではかなり長期間(259日以上)使用できる。

これに対して表面温度を250°Cにすると試料Ⅳ～Ⅷに示すように45～70日程度で白化し、電流切断する。この場合、重量変化は試料Ⅳでは約38 mg/日、試料Ⅴ～Ⅷでは約2 mg/日となり、試料Ⅳと試料Ⅴ～Ⅷでは通電可能日数に差を生じた。

試料の電流切断は通電により、局部的に過熱される部分が発生すると、その部分が発熱を伴って酸化され、過熱-酸化-発熱のサイクルにより過熱部分が周囲に広がって部分白化し、電流切断するものと考えられる。この場合、最初の局部過熱を生ずる原因としては、①炭素間に炭化にともなう割れ目の存在等により、炭素間の接着状態が部分的に少し不良な場所があること、②塗り方により樹脂層の厚さにハラノキがあるために、加熱焼成後のカーボンの厚さに「むら」を

生ずる。その結果電流を通じたときに表面の凹凸により放熱状態が変化するために熱せられ方に部分的な差を生ずること等の点が考えられるが、今後の検討が必要であろう。

5. 総 括

表面温度200°C程度の面発熱体としては、本炭素-ガラス複合材料は十分長期間にわたって使用可能である。

更にリンおよびホウ素等の酸化抑止剤の添加により耐空気酸化性の向上を計り、250°C程度で長時間の使用に耐えられる条件を今後検討する必要であろう。

文 献

- 堀江・大内・今川・藤村, 工化誌, **74**, [10], 2039 (1971)
- 堀江・生田・大内, 日本化学会誌, 936, (May 1973)
- 堀江, プラスチックス・エーン, **20**, [2], 69 (1974)
- M HORIE, Japan plastics age, 12, [1], 17 (1964)